

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-276874

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

C 09 D 11/00  
11/02  
11/10

識別記号

PSZ  
PTF  
PTK

庁内整理番号

7038-4J  
7038-4J  
7038-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)11月13日

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 オンデマンドタイプのインクジェット記録方法

⑯ 特 願 平2-46920

⑰ 出 願 昭55(1980)5月6日

⑱ 特 願 昭55-59603の分割

⑲ 発 明 者	松 藤	洋 治	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	栄 田	毅	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	矢 野	泰 弘	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	太 田	徳 也	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者	春 田	昌 宏	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キヤノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑲ 代 理 人	弁理士 丸 島 備一			

明 細 書

1. 発明の名称

オンデマンドタイプのインクジェット  
記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) 親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体及び水性有機溶剤を含む水性分散媒体中に顔料微粒子を分散して成り、該重合体の平均分子量が1000~100000の範囲にあり且つ該顔料の分子量と該重合体の平均分子量との比が1:2から1:150の範囲にある記録液をオンデマンドタイプの記録ヘッドから吐出させて記録を行なうことを特徴とするオンデマンドタイプのインクジェット記録方法。

(2) 前記記録ヘッドが、該ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させるタイプのヘッドである特許請求の範囲第1項記載のオンデマンドタイプのインクジェット記録方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、記録液を記録ヘッドの吐出オリフィ

スから吐出させ液滴として飛翔させて記録をおこなうオンデマンドタイプのインクジェット記録の方法に関する。更に詳しくは、高分子分散剤によって顔料を分散させた記録液を用いたインクジェット記録方法に関する。

現在知られる各種記録方式の中でも、記録時に騒音の発生がほとんどないノンインパクト記録方式であって、且つ、高速記録が可能であり、しかも普通紙に特別の定着処理を必要とせずに記録を行なえる所謂インクジェット記録法は、極めて有用な記録方式であると認められている。インクジェット記録法に就いては、これ迄にも様々な方式が提案され、改良が加えられて商品化されたものもあれば、現在もなお、実用化への努力が続けられているものもある。

このインクジェット記録法は、インクと称される記録用液体の小液滴(droplet)を種々の作用原理で飛翔させ、それを紙等の被記録部材に付着させて記録を行なうものである。

これに適用するインクは基本的に染料とその溶

媒とから組成されるものであり、そのインク物性は前記染料固有の性質の左右されるところが大である。従って、従来、主として水溶性の染料を含むインクを用いたインクジェット記録を行なった場合、得られたインク画像が、水溶性染料の物性に左右されて、その耐水性、耐光性に於て劣ったものとなると言う欠点があった。また、この様な水溶性染料を含んだインク自体の保存安定性も然程、高くはない。そこで最近ではこの様な染料系のインクに代えて、顔料系インクをインクジェット記録方式に適用する試みが為されている。この顔料系のインクには、得られたインク画像の耐光性や耐水性が、上記染料系のインクによる画像に較べて極めて良好であると言う利点が認められる。しかしながら、顔料はインク媒体に不溶性であるが故に、それをインク中に微分散する上で高度な技術を要すると共に、その分散安定性を高めることは、非常に困難なものである。

にも拘らず、インクジェット記録方法に就いては、用いるインクに対して、吐出条件（圧電素子

の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフィスの形状と材質、吐出オリフィス径等）にマッチングした液物性（粘度、表面張力、電導度等）を有していること、長期保存に対して安定でインクジェット装置の目詰まりを起さないこと、被記録材（紙、フィルム等）に対して定 価が安く且つ確実であって、しかもドットの周辺が滑らかでにじみの小さいこと、形成されたインク画像の色調が鮮明で濃度が高いこと、形成されたインク画像の耐水性・耐光性が優れていること、インク周辺材料（収容器、導給チューブ、シール材料）を侵さないこと、臭気、毒性が少なく、引火性等の安全性に優れたものであること、等の諸特性を備えることが要請される。しかし、上記の様な諸特性を同時に満足させることは相当に困難である。前記した従来技術は、この点で、未だ、不満足なものであった。

本発明は、前述した従来技術の欠点を除き、吐出安定性、長期保存安定性、定着性、画像の濃度、鮮明度、耐水性、耐光性を同時に満足し、

更には臭気、毒性がなく引火性等の安全性に優れた実用性の高いインクを用いて行なうオンデマンドタイプのインクジェット記録方法を提供することを目的とするものである。更には駆動周波数応答性に優れ、高速記録に適したオンデマンドタイプのインクジェット記録方法を提供することを目的としたものである。

而して、所かる本発明は、親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体及び水溶性有機溶剤を含む水性分散媒体中に顔料微粒子を分散して成り、該重合体の平均分子量が1000～1000000の範囲にあり且つ該顔料の分子量と該重合体の平均分子量との比が1：2から1：150の範囲にある記録液をオンデマンドタイプの記録ヘッドから吐出させて記録を行なうことを特徴とするオンデマンドタイプのインクジェット記録方法である。

ここで、本発明に用いる顔料系インクに就いて詳細に説明する。

顔料粒子は、水等の液体中に溶解しない為、

それを単にインク溶液中に混合分散しても、直ちに凝集や沈降を生じて、溶液から分離するので、実用可能なインクを組成することはできない。従って、この様な顔料系のインクを組成する際には、顔料粒子に対する良好な分散媒が必要とされる。

そこで、所かる分散媒の第1成分として、親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体（一分散剤）を用い、その第2成分として水性液体を使用する方法がある。この分散媒は、約1～20cpsの粘度範囲に於て、極めて安定に前記顔料粒子を分散させ得る。

上記分散媒の第1成分として使用する重合体は、分子量1000～1000000の高分子分散剤である。好ましい高分子分散剤の1例を挙げるといづれも前記分子量範囲のポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、縮合ナフタリンスルホン酸、ステレンーマレイン酸共重合体、ジイソブチレンーマレイン酸共重合体、ステレンー（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル（メタ）

アクリル酸共重合体、スチレン-イタコン酸共重合体、イタコン酸エステル-イタコン酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-イタコン酸共重合体等およびそれらの誘体である。

上記の重合体に更に例えばアクリロニトリル、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、等のモノマーが共重合されていてもよい。これらの高分子分散剤の幾つかは市販されており又公知の重合方法により容易に合成できる。ところで、この重合体を第2成分である水性液体に可溶化するかコロイド状に分散させる目的で重合体の塩を形成することが必要である。上記重合体と塩を形成する相手としては、アルカリ金属であるNa、Kの他、モノ-、ジ-またはトリ-(メチルアルミ)、モノ-

-、ジ-、またはトリ-(エチルアルミ)等の脂肪族アミン、モノ-、ジ-、またはトリ-(エタノールアミン)、モノ-、ジ-、またはトリ-(プロパノールアミン)、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のアルコールアミンや、モルホリン、N-メチルモルホリン等がある。

そして、上記重合体に於ては、親水性構造部分となるモノマー単位の比率が特に重要である。つまり、カルボキシル基、スルホン酸基、或は硫酸エステル基等の親水性構造部分となるモノマー単位の重量比が略々40重量%を超えると、その重合体の顔料粒子に対する吸着性が低下して顔料粒子の分散安定性を悪化させる。逆に2重量%以下になると重合体自身の水性液体への溶解性が低下してこの重合体が顔料粒子と共に水性液体中で凝集したり、沈降するようになる。そこで、上記重合体に於ける親水性構造部分の比率として更に好ましい処は、重量比で約25~40%と見られる。又この重合体は、その分子量が低過ぎると顔

料粒子の分散安定性に寄与しないし、逆に、高過ぎるときは、インク自体の粘度を上げ過ぎ(例えば20cP以上)る傾向にある。従って、この重合体の分子量の範囲として、約1000~10000が望ましい。

ここにおいて本発明者は種々実験の結果、顔料の分子量 $W_1$ と該重合体の平均分子量 $W_2$ との比 $W_1/W_2$ と分散液の安定性及び駆動周波数応答性との間に密接な関連性があることを見出した。すなわち、顔料と重合体の分子量を変えた種々の分散液を調製して検討をおこなったところ、上記の比 $W_1/W_2$ の値がほぼ $1/5$ から $1/150$ の範囲にあるとき分散液の安定性と吐出に於ける駆動周波数応答性が良好であり、これをはずれるに従って駆動周波数応答性が減少する傾向にあることを明らかにし、本発明をなすに至った。

本発明で用いるインクに於て、上記重合体の使用量は、顔料100重量部当り、略々、6~300重量部、更に好ましくは、略々、10~150重量部の範囲とされる。斯かる範囲の上限

を超えるとインクの色濃度が低下したり、インクの粘度が適正值に保たれなくなると云った不都合がある。又、下記下限を下まわるときには、顔料粒子の分散安定性が不良になる。

本発明の記録液を組成する水性液体成分としては、水と水溶性有機溶剤が挙げられる。水溶性有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；テトラヒドロフラン、ジオキサラン等のエーテル類、酢酸エチル、安息香酸メチル、乳酸エチル、エチレンカーボネ-

ト、プロピレンカーボネート等のエステル類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、エトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、1、2、6-ヘキサントリオール、チオシグリコール等の多価アルコール類；エチレングリコールモノメチル（或はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（或はエチル）エーテル、プロピレングリコールモノメチル（或はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（或はエチル）エーテル、ジエチレングリコールジメチル（或はエチル）エーテル等のアルキレングリコールから誘導された低級アルキルモノ或はジエーテル類；ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、モルホリン等の含窒素環状化合物等を挙げることができる。

これらの多くの溶剤の中でも、記録液に対して要求される種々の特性の改良の為には、好ましくは多価アルコール類、或は多価アルコールのアル

キルエーテル類、より好ましくはジエチレングリコール等の多価アルコール類が挙げられる。これらの成分の含有量は、記録液全重量に対して、重量パーセントで、一般には10～70%、そして物性値の温度依存性を小さくする為には好ましくは20～50%の範囲とされる。

又、この時の水の含有量は、記録液全重量に対して、重量パーセントで、5～9.0%、より好ましくは10～70%、更に好ましくは20～70%の範囲内とされることが望ましい。

ところで、本発明の記録液を組成する為の顔料としては、従来公知のものを含めて各種の有機顔料が全て使用できる。例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリノン系、イソインドレノン系、ペリレン系等の顔料を挙げることができる。これらの顔料は、記録液中での粒径が略々数百ミリミクロンから数ミクロン程度の微粒子状となり、好ましくは、製造直後の水性ペーストであるのが使用に適する。

尚、この顔料の記録液中での好適濃度は、その着色力及び記録液粘度への影響を考慮すると、記録液全重量に対して、重量%で略々3～30%の範囲である。

又、本発明で用いる記録液には上記の必須成分のほかに、従来公知の各種添加剤、例えば、界面活性剤、塩類、合成及び天然樹脂、各種染料等を併用することもできる。

本発明で用いる記録液は、級上の各成分を主体にして組成され、その調製には、各種の方法が採用できる。例えば、上記各成分を配合し、それをボールミル、ロールミル、スピードラインミル、ホモミキサー、サンドグラインダー等を用いて混合摩砕する方法を採用する。

尚、顔料の分散工程は、できるだけ顔料が高濃度の状態に於て行ない、分散処理の後、これを水性液体で希釈して、インクの粘度は、最終的に約1～15 c p s、好ましくは約2～10 c p sに調整される。

この様にして、調製した記録液は、低粘度域に

於て、長期間保存した場合にも、顔料粒子が凝集したり、沈降することがない。

そして、この記録液は、

- (1) 広範囲の記録液吐出条件（圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフィスの形状と材質、吐出オリフィス径等）にマッチングした液物性（粘度、表面張力、電導度等）を有しており、特に高い駆動周波数に対する応答性に優れている。
- (2) 長期保存に対して安定でインクジェット装置の目詰まりを起さない。
- (3) 被記録材（紙、フィルム等）に対して定着が速く且つ確実であって、しかもドットの周辺が滑らかでにじみがない。
- (4) 形成された画像の色調が鮮明で濃度が高い。
- (5) 形成された画像の耐水性、耐光性が優れている。
- (6) 記録液周辺材料（収容器、連結チューブ、シール材等）を侵さない。

(7) 臭気、毒性が少なく、引火性等の安全性に優れたものである等の諸特性を備えている。

ここで実施例を示して本発明を更に詳説する。

#### 記録液の調製例1

スチレン-マレイン酸塩共重合体(分子量1500、商品名SMAレジン144OH、アルコミケミカル製)6部、トリエタノールアミン2部、水60部、エチレングリコール25部、フタロシアニンブルー(分子量560)7部を加え、ボールミルで48時間分散し、顔料分散液を得た(顔料の分子量と重合体の平均分子量の比 $W_1/W_2 = 1/2.7$ )。分散しえなかった粗粒子を超遠心分離機にかけて除き、インクジェット用記録液を得た。

実施例1  
調製例1で得た記録液を用いて、ピエゾ振動子によって記録液を吐出させるオンデマンド型記録ヘッド(吐出オリフィス径50 $\mu$ ・ピエゾ振動子駆動電圧80V、周波数20KHz)を有する記録装置により、印字特性の検討を行なった。

#### 記録液の調製例3

結合ナフタリンスルホン酸塩(分子量約1200、商品名デモールN、花王アトラス製)5部にエタノールアミン1部、グリセリン20部、水74部、バラレッド(分子量265)5部を加え、ボールミルで48時間分散し、分散液を得た( $W_1/W_2 = 1/4.5$ )。その後、粗粒子を除いてインクジェット用記録液を得た。

#### 記録液の調製例4

ポリアクリル酸アンモニウム(分子量約2000)10部にジエチレングリコールモノエチルエーテル20部、水64部、ボルドー5B(分子量270)6部を加え、ボールミルで48時間分散して分散液を得た( $W_1/W_2 = 1/7.4$ )。その後、粗粒子を除いてインクジェット用記録液を得た。

#### 記録液の調製例5

エチルアクリレート-アクリル酸共重合体(分子量約5000)5部に水40部、エチレングリコール45部、ピラソロンレッドB(分子量73

又、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なうオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフィス径35 $\mu$ 、発熱抵抗体抵抗値150 $\Omega$ 、駆動電圧80V、周波数5KHz)を有する記録装置を用いて上と同様の検討を行なった。

いずれの場合も得られた記録画像は耐光性、耐水性がきわめてすぐれ、色調が鮮明で濃度が高く、ドットの周辺がなめらかでにじみやぼけがなく、さらに定着性が良好であった。また記録液は長期保存しても顔料粒子の凝集や沈降を起さず、安定な吐出がおこなわれた。

#### 記録液の調製例2

ジイソブチレン-マレイン酸塩共重合体(分子量約10000)6部にモルホリン10部、ジエチレングリコール17部、水60部、アントアントロンオレンジ(分子量456)7部を加えボールミルで48時間分散し、分散液を得た( $W_1/W_2 = 1/2.2$ )。その後粗粒子を除いてインクジェット用記録液を得た。

8) 10部を加え、ボールミルで48時間分散して分散液を得た( $W_1/W_2 = 1/6.8$ )。その後、粗粒子を除いてインクジェット用記録液を得た。

#### 記録液の調製例6

スチレン-オクチルアクリレート-イタコン酸モノエチルエステル共重合体(分子量約8000)5部にトリエタノールアミン1部、水59部、ジエチレングリコールモノエチルエーテル25部、ベンジジンイエローG(分子量720)10部を加えボールミルで48時間分散して分散液を得た( $W_1/W_2 = 1/1.1$ )。その後、粗粒子を除いてインクジェット用記録液を得た。

#### 実施例2~6

調製例2~6で得た記録液を用いて実施例1と同様にして検討をおこなったところ、実施例1と同様の優れた結果を得た。

ここで、重合体(分散剤)の合成例及び実施例を示して本発明をさらに詳説する。

分散剤合成例(部数は重量部)

例1. 攪拌器付きの四つ口セパラブルフラスコに水50部、イソプロピルアルコール30部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、過硫酸アンモニウム0.5部を混合し80℃に加熱する。別にスチレン5部、アクリル酸9部、ブチルアクリレート5部の混合液を分液ロートに入れ60分かけて徐々に滴下する。滴下終了後温度を80℃に上げ、更に2時間攪拌して重合を行なった。得られた重合体の分子量は約5万であった。

例2. 例1.と同様のフラスコにメチルメタアクリレート8部、スチレン5部、イタコン酸15部、ベンゾイルパーオキサイド1部、ラウリルメルカプタン1部、シアセトンアルコール50部、エチレングリコール20部を仕込み窒素ガスを通しながら6時間重合した。得られた重合体の分子量は約3万であった。以下例2と同様の方法で下記の原料から重合体を得た。

例5.

スチレン	10部
無水マレイン酸	10部
ジエタノールアミン	2部
アゾビスイソブチロニトリル	1部
エチルアクリレート	5部
エチルカルビトール	23部
エチレングリコール	
モノメチルエーテル	50部

(分子量：約3万)

例6.

スチレン	5部
イタコン酸モノエチルエステル	5部
メタアクリル酸	10部
2-エチルヘキシルメタクリレート	10部
ベンゾイルパーオキサイド	1部
n-プロピルアルコール	48部
エチレングリコール	20部

(分子量：約8万)

例3.

スチレン	10部
アクリロニトリル	5部
メタクリル酸	10部
ヒドロキシエチルメタアクリレート	5部
アゾビスイソブチロニトリル	1部
エチレングリコール	
モノメチルエーテル	19部
ブタノール	50部

(分子量：約1万5千)

例4.

ビニルナフタレン	10部
ジメチルアミノメタアクリレート	5部
無水マレイン酸	10部
メチルエチルケトンパーオキサイド	1部
イソプロピルアルコール	60部
トリエタノールアミン	14部

(分子量：約2万)

記録液の調製例7

合成例1で得た重合体20部にジメチルアミノエタノール1部、水50部、エチレングリコール20部、フタロシアニンブルー(分子量560)5部を加え、ボールミルで48時間分散し、原料分散液を得た(原料の分子量と重合体の平均分子量の比 $W_1/W_2 = 1/89$ )。分散しえなかった粗粒子を超遠心分離機にかけて除き、インクジェット用記録液を得た。

実施例7

調製例7で得た記録液を用いてピエゾ振動子によって記録液を吐出させるオンデマンド型記録ヘッド(吐出オリフィス径50 $\mu$ ・ピエゾ振動子駆動電圧60V、周波数4KHz)を有する記録装置により、印字特性の検討を行なった。

又、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なうオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフィス径35 $\mu$ 、発熱抵抗体抵抗値150 $\Omega$ 、駆動電圧30V、周波数2KHz)を有する記録装置を用いて上と

同の検討を行なった。

いずれの場合も得られた記録画像は耐光性・耐水性がきわめてすぐれ、色調が鮮明で濃度が高く、ドットの周辺がなめらかでにじみやぼけがなく、さらに定着性が良好であった。また記録液は長期間保存しても顔料粒子の凝集や沈降を起さず、安定な吐出がおこなえた。

#### 記録液の調製例 8

合成例 2 で得た重合液 20 部にソルホリン 1 部、水 60 部、アントアントロンオレンジ（分子量 456）7 部を加えボールミルで 48 時間分散し、分散液を得た（ $W_1/W_2 = 1/66$ ）。その後、粗分子を除いてインクジェット用記録液を得た。

#### 記録液の調製例 9

合成例 3 で得た重合液 25 部にエタノールアミン 1 部、水 25 部、バラレッド（分子量 265）5 部を加え、ボールミルで 48 時間分散し、分散液を得た（ $W_1/W_2 = 1/57$ ）。その後、粗粒子を除いてインクジェット用記録液を得た。

#### 記録液の調製例 10

合成例 4 で得た重合液 20 部にジエチレングリコールモノエチルエーテル 10 部、水 40 部、ボルドー 5B（分子量 270）8 部を加え、ボールミルで 48 時間分散して分散液を得た（ $W_1/W_2 = 1/74$ ）。その後、粗粒子を除いてインクジェット用記録液を得た。

#### 記録液の調製例 11

合成例 6 で得た重合液 15 部にトリエタノールアミン 1 部、水 45 部、エチレングリコールモノエチルエーテル 15 部、ベンジジンイエロー G（分子量 720）5 部を加えボールミルで 48 時間分散して分散液を得た（ $W_1/W_2 = 1/111$ ）。その後、粗粒子を除いてインクジェット用記録液を得た。

#### 実施例 8～11

調製例 8～11 で得た記録液を用いて実施例 1 と同様にして検討をおこなったところ、実施例 1 と同様のすぐれた結果を得た。